

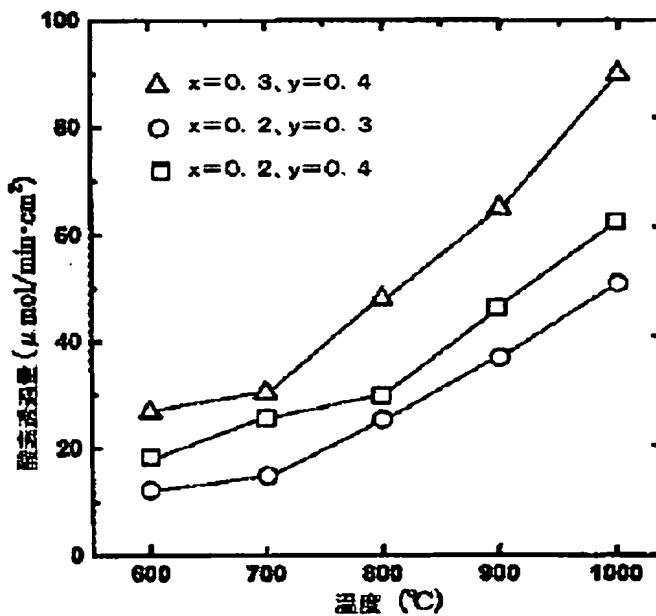
# LaGaO<sub>3</sub> BASED ELECTRON-OXYGEN ION MIXTURE CONDUCTOR AND OXYGEN TRANSMISSIVE FILM USING IT

**Patent number:** JP2001093325  
**Publication date:** 2001-04-06  
**Inventor:** ISHIHARA TATSUKI; TAKITA YUSAKU  
**Applicant:** ISHIHARA TATSUKI; TAKITA YUSAKU; NGK SPARK PLUG CO  
**Classification:**  
 - **International:** H01B1/08; B01D71/02; C01G49/00; G01N27/404; H01B1/06; H01M8/02  
 - **European:**  
**Application number:** JP19990273353 19990927  
**Priority number(s):** JP19990273353 19990927

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2001093325

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a LaGaO<sub>3</sub> electron-oxygen ion mixture conductor having oxygen ion conductivity, electron conductivity and oxygen transmissivity and to provide an oxygen transmissive film having excellent performance of transmitting oxygen with only a difference in oxygen partial pressure. **SOLUTION:** La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are mixed at a preset stoichiometric ratio, the mixture is calcined at 1000 deg.C in an atmospheric air for six hours and the obtained calcination is crushed, and then sufficiently mixed again and fired at 1500 deg.C in an atmospheric air for six hours. The sintered body is processed with polishing to a preset size to obtain an oxygen transmissive film. The oxygen transmissive film can transmit oxygen from a higher side to a lower side of oxygen concentration and have a oxygen transmission amount of 89&mu mol/cm<sup>2</sup>.min.



Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(51)Int.CI'	識別記号	F 1	テ-レ-ト(参考)
H 01 B 1/08		H 01 B 1/08	4 D 0 0 6
B 01 D 71/02	5 0 0	B 01 D 71/02	5 0 0 4 G 8 0 2
C 01 G 49/00		C 01 G 49/00	A 5 G 3 0 1
G 01 N 27/404		H 01 B 1/08	A 5 H 0 2 6
H 01 B 1/06		H 01 M 8/02	K

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-273353  
 (22)出願日 平成11年9月27日(1999.9.27)

(71)出願人 594017606  
 石原 達己  
 大分県大分市鶴野959番地22号  
 (71)出願人 592051279  
 渡田 祐作  
 大分県大分市宮崎台3丁目4番33号  
 (71)出願人 000004547  
 日本特殊陶業株式会社  
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号  
 (72)発明者 石原 達己  
 大分県大分市鶴野959番地22号  
 (74)代理人 100094190  
 弁理士 小島 清路

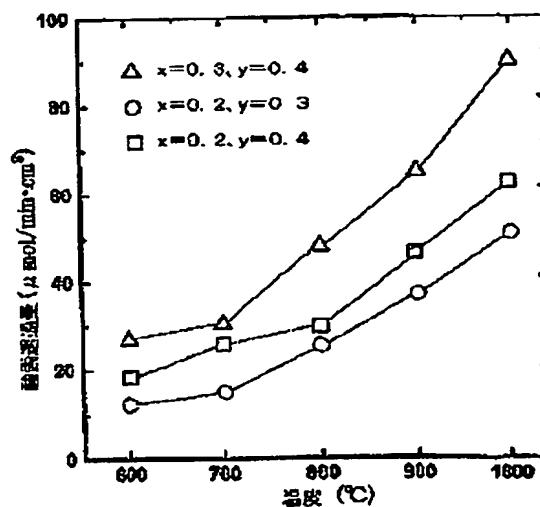
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 LaGaO<sub>3</sub>系電子-酸素イオン混合伝導体及びそれを用いた酸素透過膜

## (57)【要約】

【課題】 酸素イオン伝導性、電子伝導性及び酸素透過性を有するLaGaO<sub>3</sub>系電子-酸素イオン混合伝導体を提供する。また、酸素の分圧の差のみにより酸素を透過させることのできる優れた性能の酸素透過膜を提供する。

【解決手段】 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を所定の化学量論比になるように混合し、大気中で、温度1000°Cにて6時間仮焼し、得られた仮焼体を粉碎後、再びよく混合し、大気中で、温度1500°Cにて6時間焼成することにより得られる。この焼結体を所定の大きさに研磨する等の加工を施し、酸素透過膜が得られる。この酸素透過膜は、酸素を酸素濃度の高い側から低い側へ透過することができ、温度1000°Cにおけるその酸素透過量は8.9 μmol/cm<sup>2</sup>·minを達成することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベロブスカイト型結晶構造を有し、一般式 $(La_{1-x}M_x)(Ga_{1-y}Fe_y)O_{10-x}$ で表され、MはSr、Ca及びBaのうちの少なくとも1種であり、yは0.2~0.6であることを特徴とする $LaGaO_3$ 系電子-酸素イオン混合伝導体。

【請求項2】 上記MはSrであり、上記xは0.05~0.6である請求項1記載の $LaGaO_3$ 電子-酸素イオン混合伝導体。

【請求項3】 ベロブスカイト型結晶構造を有し、一般式 $(La_{1-x}M_x)(Ga_{1-y}Fe_y)O_{10-x}$ で表され、MはSr、Ca及びBaのうちの少なくとも1種である $LaGaO_3$ 系電子-酸素イオン混合伝導体からなり、該 $LaGaO_3$ 系電子-酸素イオン混合伝導体に電極を形成することなく、酸素分圧の高い面から低い面に向かって酸素を透過させることを特徴とする酸素透過膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 $LaGaO_3$ 系電子-酸素イオン混合伝導体（以下、単に「 $LaGaO_3$ 系混合伝導体」ともいう。）及びそれを用いた酸素透過膜に関する。更に詳しくは、ベロブスカイト型結晶構造を有する $LaGaO_3$ 系焼結体の $La$ サイトの一部にSr、Ca及びBaが固溶され、Gaサイトの一部にFeが固溶されており、優れた酸素イオン伝導性及び電子伝導性からなる混合イオン伝導性を具備する $LaGaO_3$ 系混合伝導体に関する。また、優れた耐還元性を有し、飛躍的に大きな酸素透過性を有する $LaGaO_3$ 系混合伝導体に関する。更に、この $LaGaO_3$ 系混合伝導体を利用した酸素透過膜に関する。本発明の $LaGaO_3$ 系混合伝導体は、センサ、電極、及び酸素透過膜等として使用することができる。更に、本発明の酸素透過膜は、炭化水素の部分酸化用酸素分離膜として使用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】固体中の電子キャリアーには電子、ホール、イオンがある。本発明では、これらを同時に移動させることができるものと総称して電子-酸素イオン混合伝導体と称する。この電子-酸素イオン混合伝導体は、センサ、電極等への応用に加え、酸素透過膜への応用が期待されている。これまで、電子-酸素イオン混合伝導体として $LaCoO_3$ 系、 $LaFeO_3$ 系、又は $SrFeO_3$ 系などの材料が知られている。しかし、これらの材料はいずれも酸素透過性が少ない。更に、電子-酸素イオン混合伝導体自身が還元され易く、低酸素分圧下における使用が困難である。また、現在、 $CH_4$ を部分酸化することで合成ガスを製造する方法がメタンのアップグレーディングの観点より注目されている。この方法においては、供給される空気から酸素を分離する必要があ

り、 $CH_4$ -空気の広い酸素分圧下で安定に酸素を輸送できる材料が望まれている。

【0003】従来より、 $LaGaO_3$ 系焼結体は、酸素イオン伝導性の高い材料であり、耐還元性を有することが知られており、特開平9-161824号公報に開示されているように、 $LaGaO_3$ 系焼結体の両面に電極を形成することによって低温領域において優れた発電特性を有する固体電解質型燃料電池として利用することができる。また、この $LaGaO_3$ 系焼結体からなる固体電解質に電極を取り付け、外部回路を形成することで、酸素分圧の高い側から、低い側へ酸素を透過させることができるとなる。

【0004】更に、Chemistry of Materials 11 (1999) 2081-2088に開示されているように、 $LaGaO_3$ のGaサイトに $Co$ を固溶させると電子伝導性が大きくなり、電圧を印加することなく酸素分圧の高い側から低い側に酸素を透過させることができることが知られている。しかし、酸素の透過量は1000°Cにおいて約30  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ と少ない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた酸素透過性能を有し、且つ高い耐還元性を備える $LaGaO_3$ 系混合伝導体を提供することを課題とする。そして、本発明は、電極を形成することなく、比較的低温においても酸素を透過させることができ、且つ、特にその酸素透過量が飛躍的に多い酸素透過膜を提供することを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本第1発明の $LaGaO_3$ 系混合伝導体は、ベロブスカイト型結晶構造を有し、一般式 $(La_{1-x}M_x)(Ga_{1-y}Fe_y)O_{10-x}$ で表され、MはSr、Ca及びBaのうちの少なくとも1種であり、yは0.2~0.6であることを特徴とする。

【0007】上記「 $LaGaO_3$ 系混合伝導体」は、 $LaGaO_3$ を基本とするベロブスカイト型結晶格子からなり、この結晶格子中の $La$ の一部は、Sr、Ca及びBaの少なくとも一種によって置換され、Gaの一部は、Feによって置換されている焼結体である。本発明は、Feによって $La$ サイトにMを固溶させることにより酸素イオン伝導性を向上させ、GaサイトにFeを固溶させることにより電子伝導性を向上させることができ、それによって混合伝導体とすることができる。特に、同様な性質を有する $Co$ と比べて、Feを固溶させた場合はMの固溶量を増加させることができる。但し、本発明において「電子伝導性」はホール伝導性を含む意味に用いるものとする。

【0008】ベロブスカイト型結晶構造を有する $LaGaO_3$ 系混合伝導体において、 $La$ 及びGaの酸化数は通常それぞれ+3であるが、本発明の $LaGaO_3$ 系混合伝導体では、この $La$ サイトに、安定な酸化数が+2

あるMを固溶させることにより、結晶格子中に酸素欠陥が形成され、これにより酸素イオン伝導性が向上しているものと考えられる。また、Gaサイトに安定な酸化数が+3であるFeを固溶させた場合、酸素分圧が高くなると、このFeの酸化数は+4となりホールが形成される。これにより優れた電子伝導性が発現しているものと考えられる。

【0009】上記「M」としては、LaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体の結晶中におけるイオン半径がし a のそれに近い金属であることが好ましい。これによりMは結晶中のLaサイトに固溶しやすくなる。従って、MはSr、Ca及びり a とすることができる。このことは、Ga及びFeの結晶中のイオン半径についても同様である。

【0010】Mとしては、第2発明のようにそのイオン半径が最もLaのイオン半径に近いSrが好ましい。また、Laサイトに固溶するSrの量比を表すxは0.05～0.6であることが好ましく、0.2～0.4であることがより好ましい。このxが0.05未満であるとLaサイトにMを固溶させたことによる効果が十分に得られないため好ましくない。このxが0.6を超えると、固溶しないMが酸化物等として混合伝導体中に析出し、別相を形成することにより、酸素イオン伝導性が十分に向上しないため好ましくない。

【0011】また、第1発明の上記「y」は、Gaサイトに固溶しているFeの量比を表す。このyは0.2～0.6であり、0.25～0.45とすることが好ましい。このyが0.6を超えると、固溶しないFeが酸化物等として混合伝導体中に析出し、別相を形成することにより、酸素イオン伝導性が十分に向上しないため好ましくない。

【0012】更に、これらx及びyの値はそれぞれ、xは0.05～0.6、且つyは0.2～0.6であることが好ましく、xは0.2～0.4、且つyは0.25～0.45であることがより好ましい。尚、上記「y」は、Laサイト及びGaサイトに固溶するM及びFeの量比により変化する値である。従って、「3-5」は上記一般式における酸素原子が、m o 1 比において正確に( La<sub>x</sub> M<sub>y</sub> ) 及び( Ga<sub>1-y</sub> Fe<sub>y</sub> ) に対して3倍量が結晶格子中に含まれることを表すものである。

【0013】このLaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体の酸素透過量は、特に限定されず大きいほど好ましく、1000°Cにおいて測定した場合の酸素透過量(以下、T<sub>1000</sub>とも表す。)を30 μm o 1 / cm<sup>2</sup> · m<sup>2</sup> · n以上とするとができる。更に、50 μm o 1 / cm<sup>2</sup> · m<sup>2</sup> · n以上とするとことができ、特に70 μm o 1 / cm<sup>2</sup> · m<sup>2</sup> · n以上とするとができる。(最高値は、少なくとも90 μm o 1 / cm<sup>2</sup> · m<sup>2</sup> · n以上である。

【0014】この酸素透過量は、本発明のLaGaO<sub>x</sub>

系混合伝導体を直徑1.5、7mm、厚さ0.5mmの円盤状に成形し、この円盤の一面が流速50cc/m<sup>2</sup> · nの乾燥空気と接し、他面が流速50cc/m<sup>2</sup> · nの窒素と接する場合(以下、単に「窒素-空気系」という。)に、この乾燥空気側から窒素側へ透過する酸素の量を測定することにより求めた場合の値である。尚、この酸素透過量は、酸素分圧差に依存するため、一面がメタンに接し、他面が空気と接する場合(以下、単に「メタン-空気系」という。)は、250 μm o 1 / cm<sup>2</sup> · m<sup>2</sup> · n以上とすることができます。

【0015】また、このLaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体は窒素-空気系においては、xを0.25、且つyを0.4とすることにより、T<sub>1000</sub>は80 μm o 1 / cm<sup>2</sup> · m<sup>2</sup> · n以上とすることができます。更に、xを0.3、且つyを0.4とすることにより、T<sub>1000</sub>は90 μm o 1 / cm<sup>2</sup> · m<sup>2</sup> · n以上とすることができます。

【0016】更に、本発明のLaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体は、高い耐還元性を有する。この耐還元性とは、還元雰囲気に曝された場合に混合伝導体が還元され難く、LaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体の結晶構造を保つことができるこ

とをいう。この耐還元性は、LaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体を還元雰囲気に曝すことによる重量変化で評価することができる。この重量変化が少ないほど還元雰囲気における安定性が高い。耐還元性は、示差熱分析(以下、単に「TG-DTA」という。)により評価することができます。例えば、示差熱分析装置の試料皿にLaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体を載せし、一酸化炭素を10体積%含有する窒素基準気体を毎分200ccで通過させながら加熱し、昇温させ、その重量変化を測定することにより評価することができる。このような測定において、本発明のLaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体は30～900°Cまで昇温させた場合であっても、その重量変化は、0.1%以下(更には0.09%以下)と低く、十分な耐還元性を有する。

【0017】本第1発明～第2発明のLaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体では、ペロブスカイト型結晶構造を形成させるため、更に、Laサイト及びGaサイトに各元素を固溶させるため大きな熱エネルギーを必要とする。従って、比較的高溫で2回以上の焼成を行うことが好ましい。具体的には、Sr、Ca、Ba、La、Ga及びFe等を含有する化合物からなる原料粉末を所定の割合に混合し、大氣中で温度800～1200°Cにて3～10時間焼成し、得られた仮焼物を粉末にし、これを成形した後、大氣中で温度1350～1550°Cにて3～10時間焼成することにより得ることができる。また、この原料粉末として、呂粉末が均一に混合された、分散性に優れたものを使用することが特に好ましい。

【0018】この均一分散は、各金属化合物からなる粉末を乳鉢等でよく混合することで達成することができる。この場合、各金属化合物としては、La、Sr、C

a. Ba, Ga, Feのそれぞれの酸化物、炭酸塩、水酸化物、複合金属酸化物、複合金属炭酸塩、ショウ酸塩等の加熱によりし a, Sr, Ca, Ba, Ga, Feの各酸化物になる化合物を使用することできる。

【0019】また、共沈法を利用し原料粉末を調製することによっても各粉末をより均一分散させることができ。この共沈とは2種以上の金属イオン等が共存する溶液から、これらの金属を含む化合物等を同時に沈殿させることであり、これを利用した共沈法によれば、これらの2種以上の金属元素を含む分散性に優れた混合粉末を生成させることができる。共沈法において使用する溶媒としては、水、有機溶媒、及びその混合溶媒等を使用することができる。また、その金属イオンを生成する化合物としては、し a, Sr, Ca, Ba, Ga, Feの各硝酸塩、硫酸塩、塗化物等を溶液に溶解して所定の条件下共沈するものを使用することができる。有機溶媒を用いる場合には有機金属化合物を使用することもできる。また、これらの金属イオンは、①水酸化ナトリウム等のアルカリ又はアンモニア等の添加、②水の添加による加水分解、③有機溶媒の添加、及び必要に応じて加熱する等により沈殿させることができる。

【0020】また、本発明のLaGaO<sub>3</sub>系混合伝導体は、図2に示すように混合伝導体中に空孔を有する。この空孔の直径は、0.5~30μmであり、この空孔が大きすぎたり、多すぎたりすると、即ち、緻密度が低いと機械的強度が低下するため好ましくなく、また、十分な気密性が保たれず、気体自体がこの混合伝導体を通過するため好ましくない。尚、本発明のし a Ga O<sub>3</sub>系混合伝導体では、xが0.05~0.6、且つyが0.2~0.6である場合、理論密度の95%以上にまで焼結させることができる。その結果、密度は6g/cm<sup>3</sup>以上(更には6.5以上、特に7以上)とすることができます。

【0021】本第3発明の酸素透過膜は、ペロブスカイト型結晶構造を有し、一般式(La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>(Ga<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>)O<sub>3</sub>で表され、MはSr, Ca及びBaのうちの少なくとも1種であるし a Ga O<sub>3</sub>系混合伝導体からなり、該LaGaO<sub>3</sub>系混合伝導体に焼結を形成することなく、酸素分圧の高い面から低い面に向かって酸素を透過させることを特徴とする。</sub>

【0022】上記「酸素透過膜」の厚さ及び形状等は特に限定されない。この厚さが小さくなるほど、単位時間当たりの酸素透過量は大きくすることができるが、通常、10~3000μmであることが好ましく、薄いほど好ましい。この酸素透過膜は、例えば所定の基体表面に形成されて使用することができる。

【0023】この酸素透過膜における酸素の透過は、この膜間に酸素分圧差が生ずれば起こるものであり、特に、低温においてもこの透過が起きることが好ましい。この酸素分圧は、酸素透過膜間の酸素分圧の高い面(酸素が侵入する面)における分圧が、酸素分圧の低い面(酸素が放出される面)における分圧に対して10倍以上であるとよく、10<sup>3</sup>倍以上であることが好ましい。これにより多くの酸素を透過させることができる。更に、舌型を形成することにより、酸素透過量を向上させることもできる。この舌型としては、A<sub>8</sub>及びPt等の金属、LaN<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>系酸化物、LaCoO<sub>3</sub>系酸化物及びLaFeO<sub>3</sub>系酸化物等を挙げることができる。

【0024】この酸素透過膜の酸素透過量は、特に限られないが、この量は大きいほど好ましく、例えば前記のような測定方法により、窒素-空気系において測定したT1000は、30μmol/cm<sup>2</sup>·min以上とすることができ、更にT1000は50μmol/cm<sup>2</sup>·min以上とすることができ、特に80μmol/cm<sup>2</sup>·min以上とすることができる。

【0025】【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

30 実施例1(組成による評価)  
①し a Ga O<sub>3</sub>系混合伝導体の作製  
市販されている純度99%以上のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrC O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の各粉末を、一般式(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>(Ga<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>)O<sub>3</sub>におけるxおよびyを表1の実験例1~5のような化学量論比になるように秤量し、アルミナ乳鉢を用いて1時間乾式混和した。得られた原料粉末をアルミナるつばに入れて、大気中で温度1000°Cにおいて6時間仮焼した。</sub>

【0026】  
40 【表1】

表1

		焼結体組成		酸素透過量 (cm <sup>3</sup> ·m <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )			
				700	800	900	1000
実 験 例	1	$x=0.2$	$y=0.4$	22.593	30.095	44.930	61.716
	2	$x=0.25$	$y=0.4$	28.256	40.331	59.521	79.509
	3	$x=0.3$	$y=0.4$	30.277	47.801	64.837	89.073
	4	$x=0.4$	$y=0.4$	32.830	51.113	65.039	86.061
	5	$x=0.2$	$y=0.3$	15.150	24.660	36.420	50.340

【0027】得られた酸素粉末をアルミナ乳鉢でよく粉碎した後、この粉末を全量にて円盤状に成形した。この成形体をポリウレタン製の袋に入れ脱氣し真空を保った。これを2.7トンに加圧しながら15分間、CIP(等方静水圧プレス)を施した。その後、大気雰囲気ににおいて、温度1500°Cで6時間焼成し、直徑が約16mmで、厚さが約6mmの5種類のLaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体を得た。

#### 【0028】②酸素透過性評価

上記のようにして得られた実験例1~5のLaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体の表面を研磨し、各ケムライト製の円筒管11a及び11bの間に耐熱ガラス製のパッキン3を用いて接着し、試験体1a(図3参照)を作製した。この試験体を更に保熱装置内に設置し、酸素透過量の測定を行った。導入口12a(直徑10mm)より乾燥空気を流量50cc/分で供給し、導入口13aより窒素を流量50cc/分で供給し、管11a及び11b(長さ50cm、直徑17cm)の温度を表1に示す700°C、800°C、900°C及び1000°Cに30分間保ち、排出出口13b(直徑10mm)より排出される窒素中の酸素量をモレキュラーシーブをカラムとして用いたガスクロマトグラフにより測定した。この結果を表1に併記する。また、実験例1~4のLaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体のX線回折チャートを図1に、実験例3のLaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体の表面を鏡面研磨し、撮影した1000倍の電子顕微鏡写真を図2に、酸素透過量と温度の相関を図4に、酸素透過量とy=0.4であるLaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体のxとの相関を図5に各々示す。

【0029】図1より、特定のピークのみが観測されることがからLaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体が生成されていることが分かる。更に、この混合伝導体は結晶化のよく進んだものであることが分かる。このことは、図2において1~10μmの僅かな空隙しか認められないことからも分かる。

【0030】また、表1、図4及び図5より、x=0.

4、y=0.4、装置温度900°Cでは酸素透過量が6.1μmol/cm<sup>2</sup>·minであり、1000°Cにおいては8.1μmol/cm<sup>2</sup>·minに達していることが分かる。特に、x=0.3、y=0.4、装置温度900°Cでは酸素透過量が6.8μmol/cm<sup>2</sup>·minであり、1000°Cにおいては8.9.1μmol/cm<sup>2</sup>·minに達しており、極めて優れた酸素透過性を有することが分かる。

#### 【0031】実験例2(膜厚による評価)

##### ①LaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体の作製

実験例1の実験例3と同様にして、一級式(La<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(Ga<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>)O<sub>3</sub>におけるx=0.3及びy=0.4であり、直徑約16mm、厚さ0.33、0.5mm、0.66mm、1.0mmの4種類のLaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体を得た。

#### 【0032】②酸素透過性評価

実験例1と同様な方法により酸素透過量を測定し、その酸素透過量と膜厚の相関を図6示した。

【0033】図6より、膜厚は薄い方がより酸素透過量が多いことが分かる。特に、膜厚が0.33mmであれば、装置温度900°Cでは酸素透過量が5.1μmol/cm<sup>2</sup>·minであり、1000°Cにおいては7.3μmol/cm<sup>2</sup>·minに達していることが分かる。

#### 【0034】実験例3(耐圧元性の評価)

示差熱量計測定装置(リガク社製、型式「サーモプラス」)の白金からなる試料皿に、実験例1において作製した実験例3(x=0.3、y=0.4)のLaGaO<sub>x</sub>系混合伝導体20.211mgを載置した。その後、毎分10°Cずつ昇温させながら、一酸化炭素を10体積%含有する窒素基準の気体を毎分200ccの流速で混合伝導体に接触するように通過させながら重量変化及び熱量変化を測定した。この結果を図7に示す。

【0035】図7より、300°C付近から680°C付近まで僅かながら重量が減少しており、熱量も同様な温度において吸熱となっている。これは、この温度において

9  
複合伝導体中のFeが4価から3価に還元されることにより、酸素が脱離したことを表す。しかし、その重畠変化は、1重量%と小さく、更に、680°Cより高温においては重畠変化及び熱量変化がほとんど無い。従つて、本発明のLaGaO<sub>3</sub>系複合伝導体は、高い耐還元性を有することが分かる。

【0036】実施例4(共沈法を利用した実施例)  
純水にLa、Sr、Ga及びFeのそれぞれの硝酸塩を溶解し、アンモニアにより調製したアルカリ性溶液を滴下し、各金属元素をきめ沈殿を得た。この沈殿を乾燥し、原料粉末を得た。この原料粉末をアルミナのつばに入れ、大気中で温度600～800°Cにおいて6時間仮焼し、仮焼粉末を得た。この仮焼粉末1kgとエタノール1リットルと窒化珪素製玉石3.8kgを容器4.8リットルの耐酸性ボットに投入し、16時間煮式粉碎した。粉碎後の泥じょうをステンレスボールに移し、過せんによりエタノールを除去し、60メッシュのふるいを通り、原料粉末を調製した。その後、実施例1と同様にしてLaGaO<sub>3</sub>系複合伝導体を得た。

【0037】実施例5(酸素透過膜の炭化水素部分酸化器としての使用)

①反応器の作製  
実施例1と同様にして直徑15.7mm、厚さり、5mm、密度6.69g/cm<sup>3</sup>(理論密度の95%以上に本

\*緻密化されている)のLaGaO<sub>3</sub>系複合伝導体を得た。このLaGaO<sub>3</sub>系複合伝導体からなる酸素透過膜の一面にLa<sub>2</sub>、Sr<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(図8における6a、直徑8mmの面に塗布)を、他面に炭化水素の部分酸化触媒としてNiを塗布(図8における6b、直徑8mmの面に塗布)した。更に、図8に示すように、実施例1の試験体と同様のムライト製の円筒管11a及び11bの間にバイレックス製のパッキン3を用いて接着し、反応器1bを得た。

10 【0038】炭化水素部分酸化活性評価  
この反応器を更に保熱装置内に設置し、炭化水素部分酸化活性の評価を行った。導入口12a(直徑10mm)より乾燥空気を流量50cc/分で供給した。そして、導入口13aよりメタンと空気の2:1混合気を流量50cc/分で供給し、管11a及び11b(長さ50cm、直徑1.7cm)の温度を700°C、800°C、900°C及び1000°Cに30分間保ち、各温度において排出出口13b(直徑10mm)より排出される気体をガスクロマトグラフにより分析した。それにより得られたメタンの転化率、一酸化炭素、水素及び二酸化炭素の率、酸素透過量を表2に示す。

【0039】

【表2】

表2

温度(°C)	CH <sub>4</sub> 転化率(%)	CO収率(%)	H <sub>2</sub> 収率(%)	CO <sub>2</sub> 収率(%)	酸素透過量( $\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ )
1000	41.2	41.6	41.7	4.0	399.62
900	36.6	33.3	29.4	3.0	311.38
800	21.9	16.1	14.1	4.1	196.93
700	11.8	4.1	2.6	3.4	38.24

【0040】この評価においては、炭素を生成することなく、CO/H<sub>2</sub>=1/2の合成ガスを50%以上の高い収率で得ることができた。特に、メタン-空気系である本実施例における酸素透過量は極めて多く、 $T_{seed}=399.62 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ であった。

【0041】実施例6(酸素透過膜の炭化水素部分酸化器としての使用)

①管状反応器の作製

実施例1と同様の方法で得た粉末を所定のゴム型にて1.5トンに加圧しながら15分間CIP(等方静水圧プレス)を施し、大気圧回路において、温度1500°Cにおいて6時間焼成し、外径14mm、内径10mm、長さ400mmの管状体を得た。

【0042】②炭化水素部分酸化活性評価

上記のようにして得られた管状体を用いて図9に示すような管型反応器1cを作製した。上記管状体からなる内管4と、ムライトからなる外管5の間に、毎分50ccとなるように空気を流入させた。また、内管内には粒状のNi系触媒6aを充填した。この装置を温度800～1000°Cに加熱しながら、内管の一端からメタンを流入させ、他端から流出する気体を、ガスクロマトグラフにより分析したところ、先の例に示すのとほぼ同じ結果が得られた。この結果、本発明のLaGaO<sub>3</sub>系複合伝導体を酸素透過膜を空気分離材として使用することができる事が分かる。

【0043】尚、本発明においては、上記の具体的な実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることがある。即

ち、La、Sr、Ca、Ba、Ga、Fe以外にも、酸素透過性等に実質的に影響を及ぼさない範囲で他の成分等、或いは、不可避不純物等が含まれてもよい。また、本発明の酸素透過膜は、高酸素分圧側の表面、又は酸素透過膜の両表面を、十分な気密性が保たれ、導入した気体自体が通過しない程度に多孔質性にすることもできる。これにより酸素の接触する表面積を増やすことができる。

【0044】更に、本発明のLaGaO<sub>3</sub>系混合伝導体を用いた炭化水素部分酸化反応器においては、管状体1のみで使用するだけでなく、これらを集めた集管体（ハニカム状体）とすることができます。このような集管体では、隣り合う管ごとに各々炭化水素又は空気（酸素のみでもよい）を通過させることにより、改質効率を大幅に向上させることができる。この管状体の断面形状も円形だけでなく、より隣り合う管状体との接触面積を増やすことのできる3～6角形とすることができます。更に、内部に充填する触媒もNi系触媒だけでなく、ロジウム系触媒等を使用することができる。

【0045】

【発明の効果】本第1発明によると、LaサイトにSr、Ca及び／又はBaを固溶させることで、酸素イオン伝導性が向上し、GaサイトにFeを固溶させることで、電子伝導性が向上したLaGaO<sub>3</sub>系混合伝導体を得ることができる。更に、この両伝導性を向上することにより、酸素透過性が極めて大きなLaGaO<sub>3</sub>系混合伝導体を得ることができます。加えて、耐還元性の高いLaGaO<sub>3</sub>系混合伝導体とすることができます。本第3発明によると、第1又は第2発明のLaGaO<sub>3</sub>系混合伝導体を使用することで、電極を形成することなく、所定の

\*の温度において、酸素の分圧差があれば酸素を通過させることができる酸素透過膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実験例1～4のLaGaO<sub>3</sub>系混合伝導体のX線回折チャートである。

【図2】実験例3のLaGaO<sub>3</sub>系混合伝導体の倍率1000倍の電子顕微鏡写真である。

【図3】実験例1及び2で使用した酸素透過量測定に用いた試験体の模式図である。

【図4】実験例1、3、5のLaGaO<sub>3</sub>系混合伝導体の酸素透過量と温度との相関を表すグラフである。

【図5】実験例1～4のLaGaO<sub>3</sub>系混合伝導体の酸素透過量とS<sub>r</sub>の固溶量（x）との相関示すグラフである。

【図6】実験例2における酸素透過量と膜厚との相関を示すグラフである。

【図7】実験例3における示差熱量分析の結果を示すグラフである。

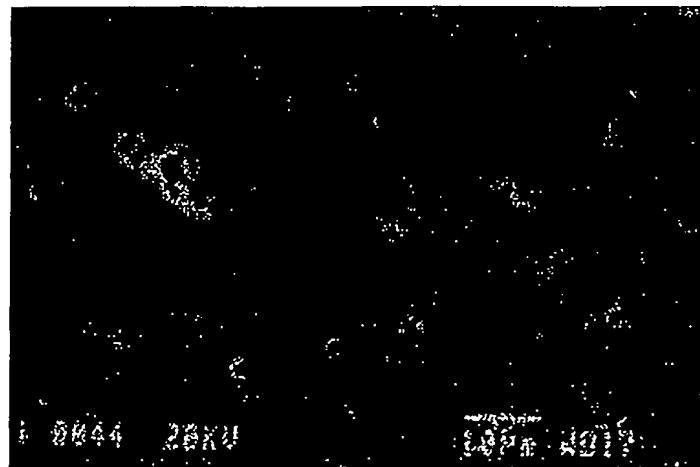
【図8】実験例5で使用した炭化水素部分酸化器を模式的に示す断面図である。

【図9】実験例6で使用した炭化水素部分酸化器を模式的に示す断面図である。

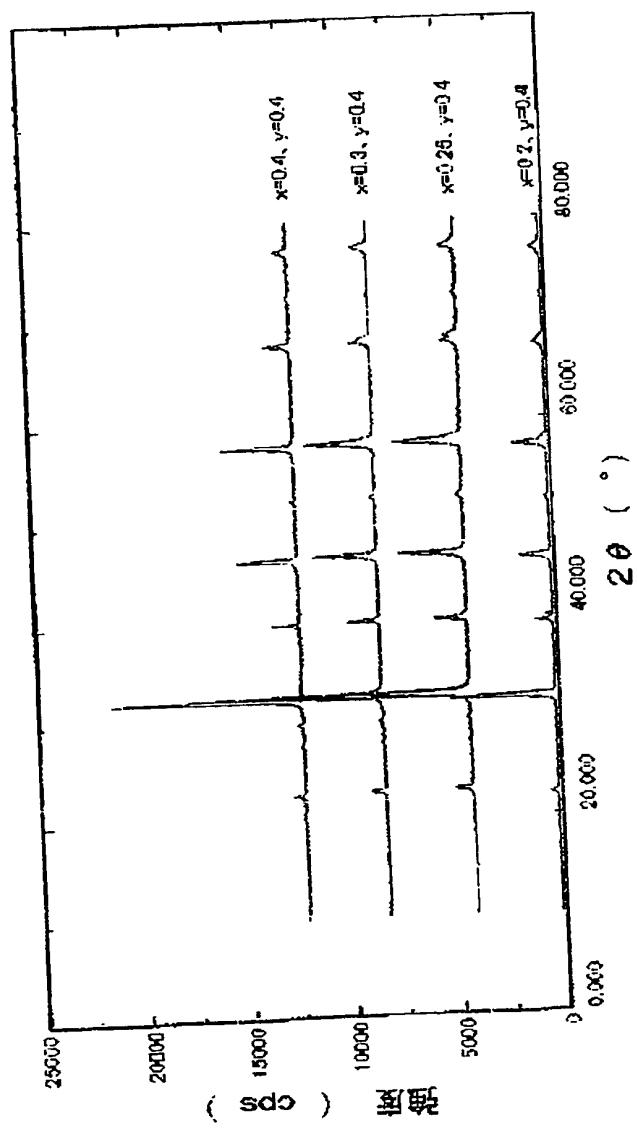
【符号の説明】

1a：試験体、1b：反応器、1c：管状反応器、11a及び11b：内筒管、12a及び13a：導入口、12b及び13b：排出口、2：LaGaO<sub>3</sub>系混合伝導体（酸素透過膜）、3：封止材、4：内管（酸素透過膜）、5：外管、6a：Ni系触媒、6b：La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>、CoO<sub>2</sub>。

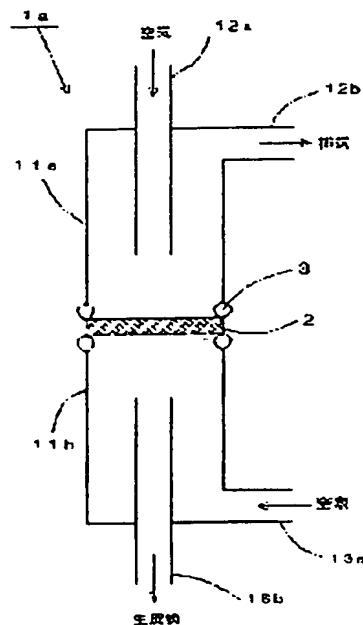
【図2】



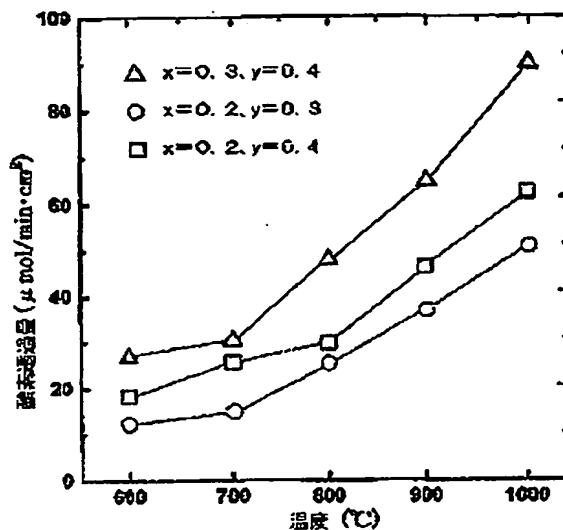
[図1]



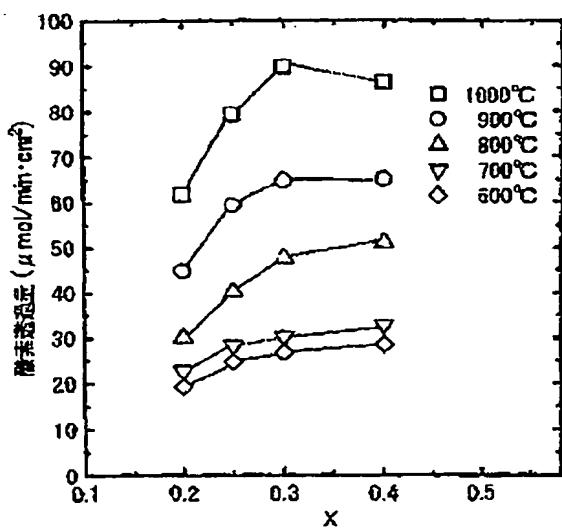
【図3】



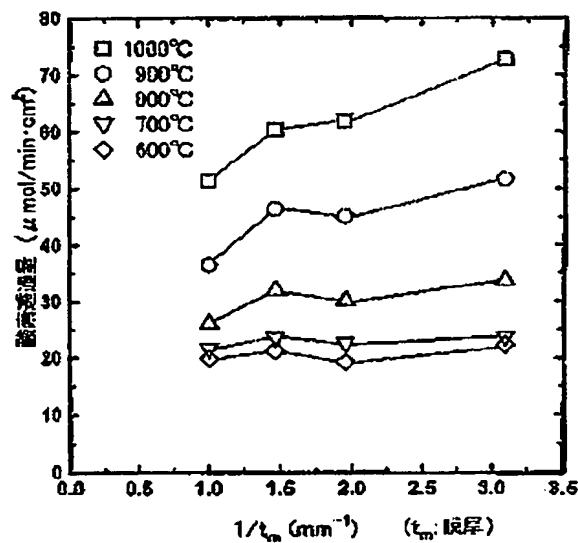
【図4】



【図5】

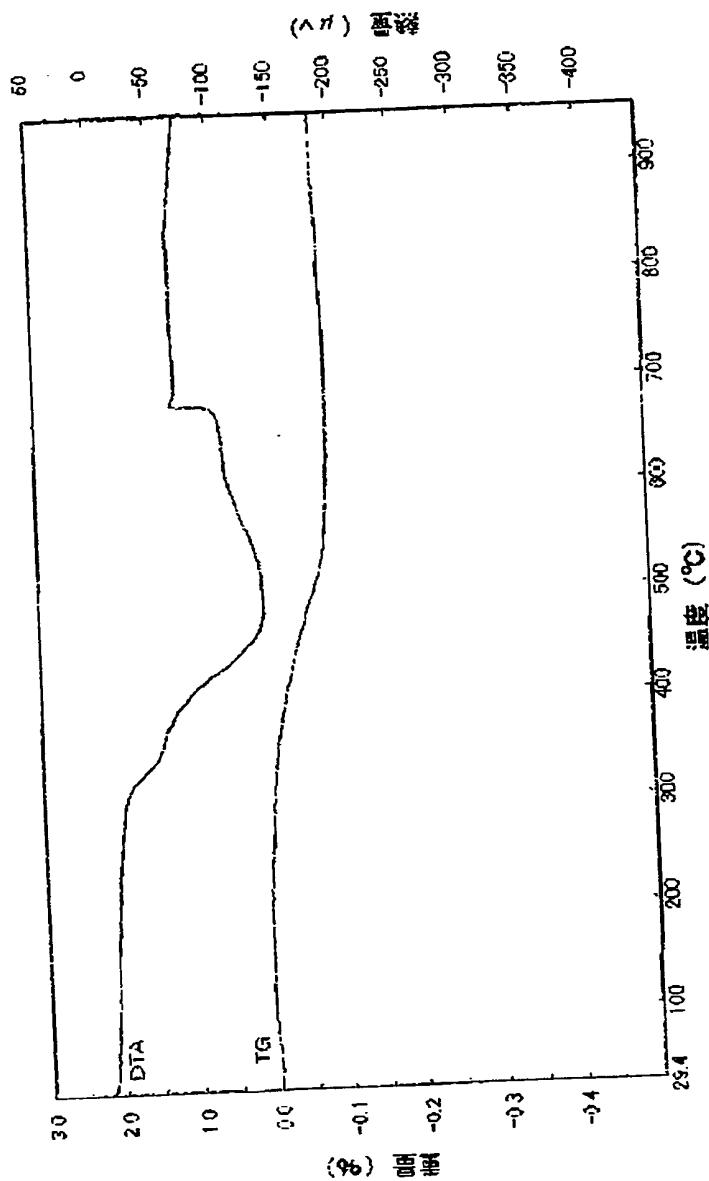


【図6】

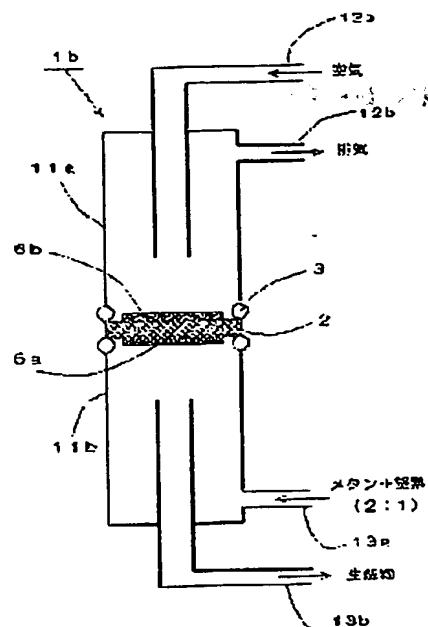


(10)

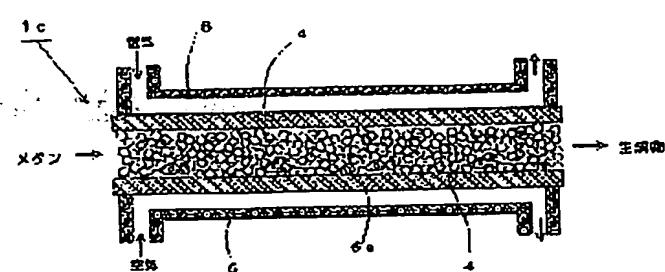
[図7]



[図8]



[図9]



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.  
// H01M 8/02

識別記号

F I  
G 01 N 27/30

タ-マード(参考)

341G

(72)発明者 滝田 祐作  
大分県大分市宮崎台3丁目4番33号

F ターム(参考)  
40006 G441 N403 N431 N804 N803  
N439 N453 P852  
46002 A406 A408 A409 A405  
5G301 C402 C430 C801 C810  
5H026 A406 B801 B802 B808 E813

THIS PAGE BLANK (USPTO)